

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



(19)

(11) Publication number:

63035684 A

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

of Ref. 3

(21) Application number: 61179281

(51) Int. Cl.: C09K 9/00 G01K 3/02

(22) Application date: 30.07.86

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 16.02.88(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72) Inventor: YABUKI YOSHIHARU
SATO KOZO
TSUKASE MASAOKI

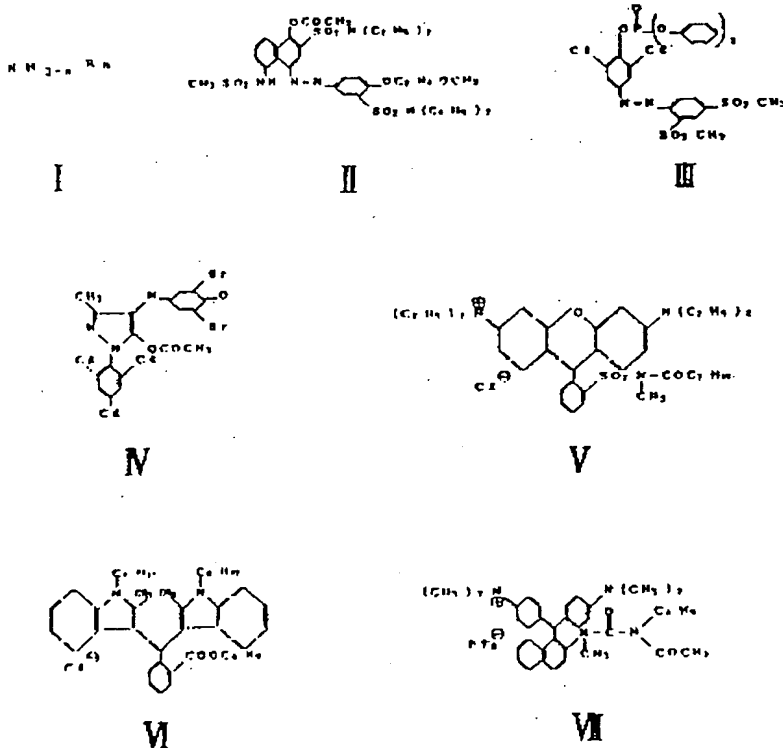
(74) Representative:

(54) MATERIAL FOR
INDICATING EXPOSURE TO
THERMAL ENERGY DOSE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title material which is of low cost and operates simply and surely, by mixing a nucleophilic compound and a compound that reacts therewith to change color at least one of which is microencapsulated.

CONSTITUTION: The title material is obtained by mixing 10-2W102mol of a nucleophilic compound (A) of formula I [wherein R is (substituted) alkyl, alkenyl, alkynyl, aralkyl, aryl, a heterocyclic group residue, arylsulfonyl, etc.; n is 1 or 2] with 1mol of a color changing compound (B) that reacts with component A to change color, such as a compound (a) which is colorless or light-colored but turns deep- or dense-colored due to the shift of absorption toward a longer wavelength region through the reaction with component A (e.g., a compound of any one of formulas II-IV) or a compound (b) which is intensely colored but loses its color or turns light-colored through the reaction with component A (e.g., a compound of any one of formulas V-VII), after dissolving at least one of these components in a high-boiling solvent (e.g., dioctyl phthalate) and microencapsulating the solution.



Ref-3

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-35684

⑪ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月16日

C 09 K 9/00
G 01 K 3/02

Z-6755-4H
S-7269-2F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 被曝熱エネルギー量表示材料

⑮ 特 願 昭61-179281

⑯ 出 願 昭61(1986)7月30日

⑰ 発 明 者 矢 吹 嘉 治 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会
社内
⑱ 発 明 者 佐 藤 幸 蔵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会
社内
⑲ 発 明 者 塚 瀬 正 昭 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会
社内
⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社
㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

被曝熱エネルギー量表示材料

2. 特許請求の範囲

構成要素として少なくともa)求核性を有する化合物、およびb)上記の求核性を有する化合物との反応により色相が変化する化合物の2要素を含み、これらの要素a)、b)の少なくとも一方をマイクロカプセル中に包埋して両者を隔離することを特徴とする被曝熱エネルギー量表示材料。

I 発明の背景

技術分野

本発明は、所定の熱エネルギーを被曝したことを色表示する被曝熱エネルギー量表示材料に関する。

先行技術とその問題点

種々の天然物、合成物、例えば食品、化学薬品、医薬品、写真感光材料などは、経時によりその性能や品質が劣化することが知られている。このため、製造年月日や有効期間を明記するなどの対策がとられているが、保存状態によっては、有効期間内であっても著しく劣化が進行している場合がある。

これは、劣化の原因が、化学変化や微生物学的変化によるところが多く、時間の関数のみで劣化の進行の度合を推し計ることはできないからである。

劣化が時間の関数であることは明らかであるが、製品の劣化速度は温度にも関係し、温度が違えば異なる劣化速度を示す。すなわち、劣化の全量は、製品が各温度で保たれた時間、すなわち、時間と温度の積分値に関係する。

従って、各製品の有効期間を示すためには、ただ単に時間だけを示すのではなく、時間温度積分値を表示する必要がある。

この表示システムとして、例えば米国特許第3,768,976号にはレドックス染料を使用してフィルムを透過する酸を監視することによって時間温度積分を行う方法が記述されている。

しかし、基本的問題は時間-温度劣化の二次導函数(単位温度変化に対する速度の変化)が製品によって異なるということである。例えば、果物と肉の単位温度変化に対する劣化速度の変化は非常に異なる。感光材料の類はこれらのどちらとも異なっている。従って、所定のフィルムの透過性に用いるシステムは温度に對

III 発明の開示

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は構成要素として少なくともa)求核性を有する化合物、およびb)上記の求核性を有する化合物との反応により色相が変化する化合物の2要素を含み、これらの要素a)、b)の少なくとも一方をマイクロカプセル中に包埋して両者を隔離することを特徴とする被曝熱エネルギー量表示材料である。

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の被曝熱エネルギー量表示材料は、構成要素として、少なくともa)求核性を有する化合物、およびb)上記の求核性を有する化合物との反応により色相が変化する化合物の2要素を含み、これらの要素a)、b)の少なくとも一方を圧力破壊可能なマイクロカプセル中に包埋して

する劣化速度の変化の關係が同じような傾向の物質に対してしか使用できない。

特開昭59-124956号には、アゾ染料とエポキシ化合物をマイクロカプセル等、50~300℃の融点または軟化点を持つ隔離膜で隔離した変色が時間と温度の関数として生ずる熱履歴検知用インジケータが提案されている。このものは、常温以上の温度に加熱されるとマイクロカプセル等の隔離膜が熱により破壊されることではじめて変色反応が起こる。従って、このインジケータは隔離膜の軟化点あるいは融点以下での製品の劣化を表示できない。

II 発明の目的

本発明の目的は、安価で、簡単に、かつ確実に作動する被曝熱エネルギー量表示材料を提供することにある。

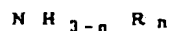
両者を隔離する。

このように両者を完全に隔離することにより、要素a)、b)の反応前の色相と反応後の色相とを明確に識別することが可能となる。

本発明に用いるa)求核性を有する化合物(以下求核剤と称す)としては、アミン類、アニリン類、アルコール類、フェノール類、チオール類、スルホンアミド類、イミド類、ヒドロキサム酸類、オキシム類およびこれらの塩等が挙げられるが、これらのなかでは、アミン類、アニリン類などが好ましい。

特に好ましいものとしては下記式(I)で示されるものが挙げられる。

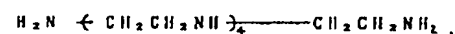
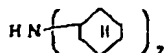
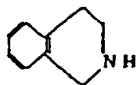
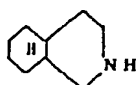
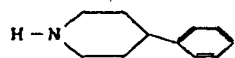
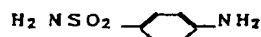
式(I)



上記式(I)において、Rは、各々置換もしくは非置換のアルキル基(例えば、メチル基、tert-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタ

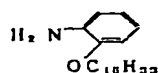
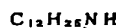
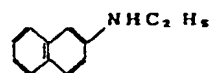
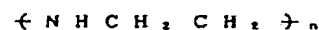
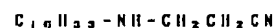
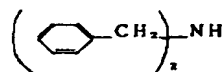
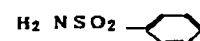
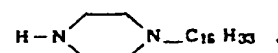
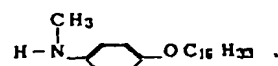
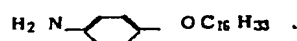
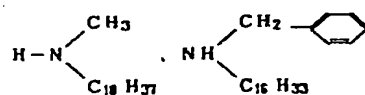
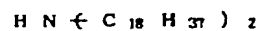
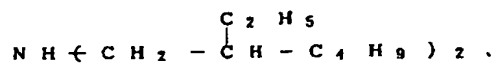
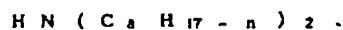
デシル基、2-メトキシエチル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、2-ブチニル基、2-ヘキセニル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、2-プロビニル基、2-ヘキシニル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、シフェニルメチル基、シンナミル基等)、アリール基(例えば、p-ヘキサデシルオキシフェニル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等)、複素環状基(例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基等)、もしくはアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、4-アミノフェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基等)を表わす。nは、1または2を表わす。

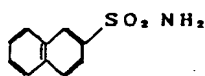
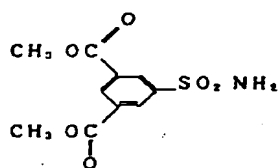
nが2の場合、2つのRは同一でも異なってもよく、互いに結合して環(例えば、N-ヘキサデシルペルヒドロピラジン、ペルヒドロイソキノリン、4-フェニルピペリジン等)を



形成してもよい。

以下に、求核剤の好ましい例を示す。





求核剤は不揮発性で悪臭のないものが好ましく、固体、液体、いずれのものも利用できる。

また、2種以上の併用も好ましく利用され、特にフェノール類、アルコール類、チオール類、スルホンアミド類、イミド類等の非塩基性求核剤とアミン類との併用は極めて有効である。

求核剤の求核性は変色速度の調節に利用でき、所望の変色速度が得られるような最適の求核剤を選択することができる。求核剤としては特に制約はなく、前記のもの他、例えば岡

のである。

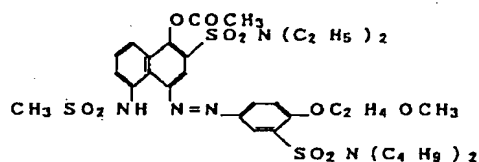
以下に本発明に好ましく用いられる一時短波色素の具体例を示す。

本邦男著“求核置換反応”、143-147ページ(東京化学同人、1970)に記載されているものはいずれも用いることができる。

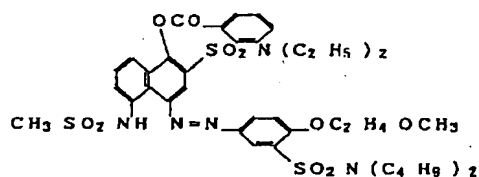
本発明に用いるb)求核剤との反応により色相が変化する化合物(以下、変色性化合物と称す)としては、種々のものを用いることができるが、大別すると2種に分類できる。

1つはそれ自身無色か淡色であるが求核剤との反応により吸収が長波化し、深色ないし着色化するものであり、拡散転写型写真感光材料の色画像形成剤として考案されている、いわゆる一時短波色素がその代表例である。一時短波色素の具体例は特開昭50-26541号;米国特許第3,336,287号、同第3,579,334号、同第3,999,991号、同第3,222,196号、同第3,307,947号、特開昭48-125818号等に記載されているが、これらの大部分は色素の助色団(例えば水酸基、アミノ基等)をアシル基やスルホニル基、ホスホリル基等でブロックしたも

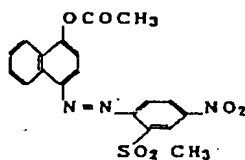
1.



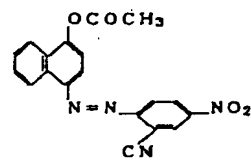
2.



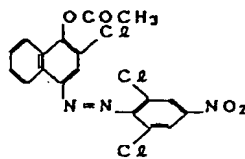
3.



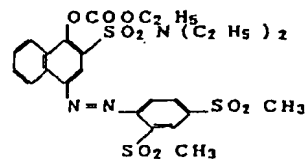
4.



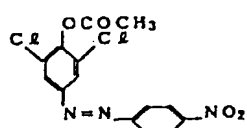
5.



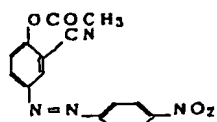
6.



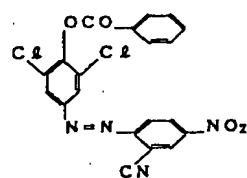
7.



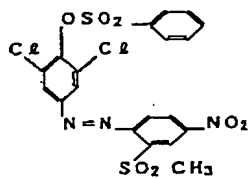
8.



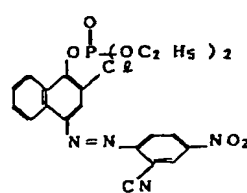
9.



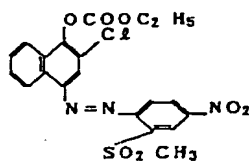
10.



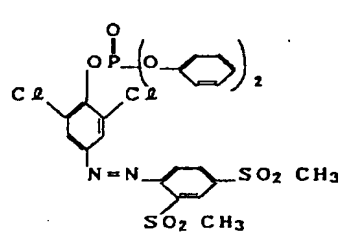
11.



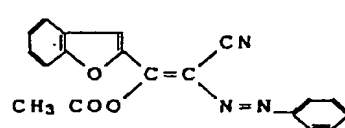
12.



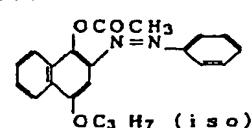
13.



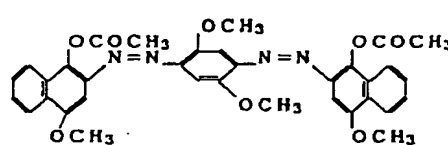
14.



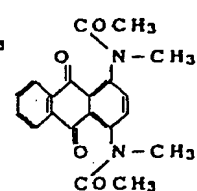
15.



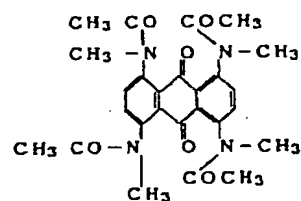
16.



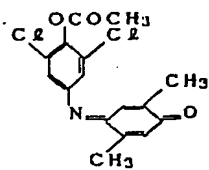
17.



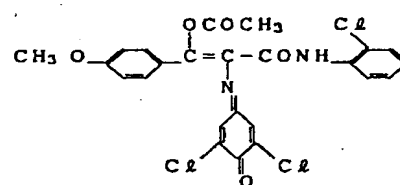
18.



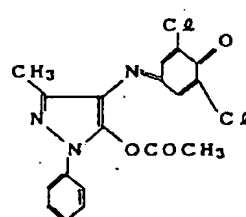
19.



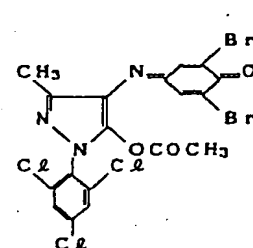
21.



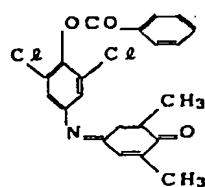
22.



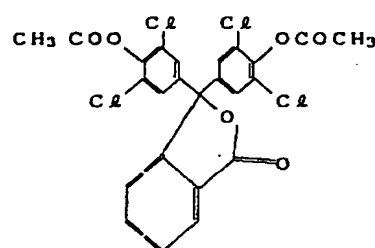
23.



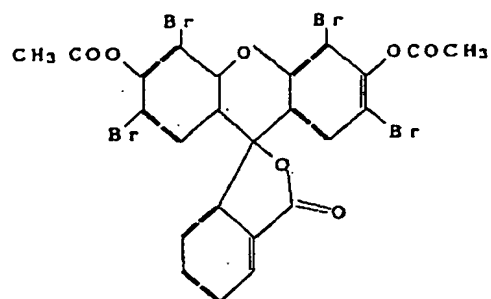
20.



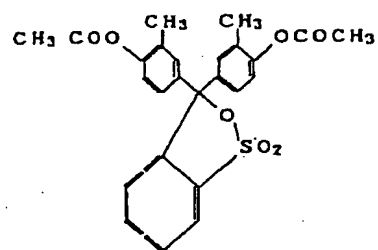
24.



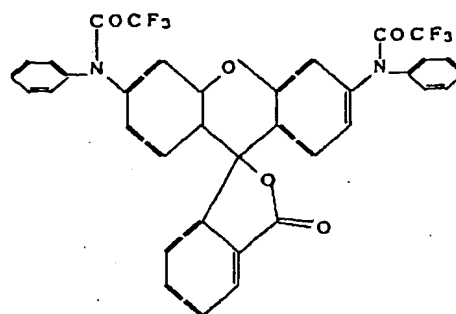
25.



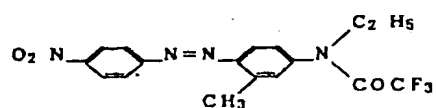
26.



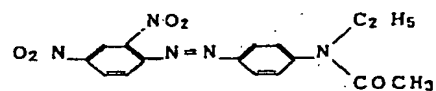
27.



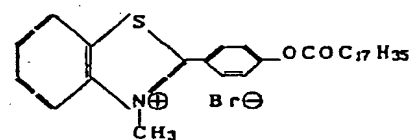
28.



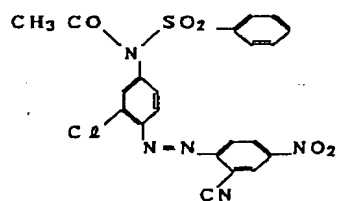
29.



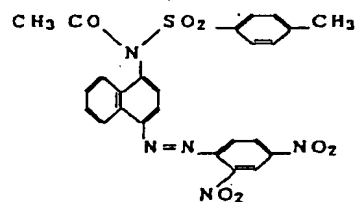
30.



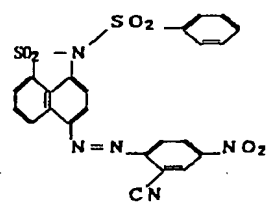
31.



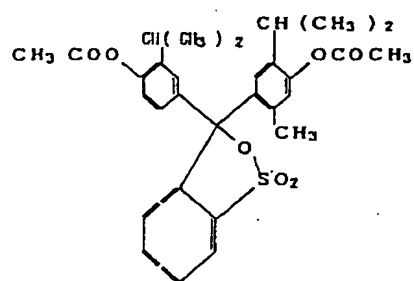
32.



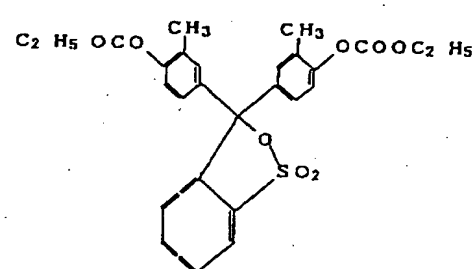
33.



34.

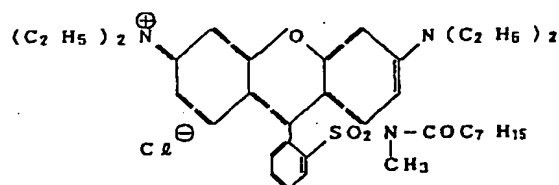


35.

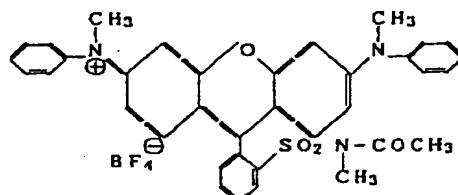


もう1つはそれ自身が強く着色しており、求核剤との反応で消色ないし淡色化するものである。この群に属するものとしては感圧紙や感熱紙等に用いられているロイコ染料の発色体をエステル化により安定化したもの、拡散転写型写真感光材料（ボラロイド社）に用いられている遮光剤を挙げることができる。遮光剤に利用できる化合物に関しては莫大な量の特許出願がなされており、それらの明細書に記載されているものはいずれも用いることができる。例えば米国特許第4,139,381号、同第4,178,446号、同第4,186,001号、同第4,290,955号、同第4,304,833号、同第4,416,971号等に記載されているアルカリの作用により消色する遮光用の色素はいずれも本発明に有用である。以下に本発明に好ましく用いられる求核剤により消色ないし淡色化する色素の具体例を示す。

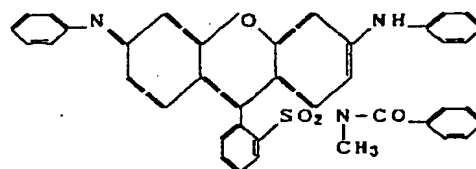
36.



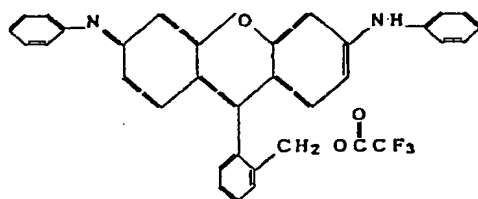
37.



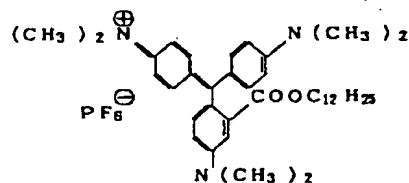
38.



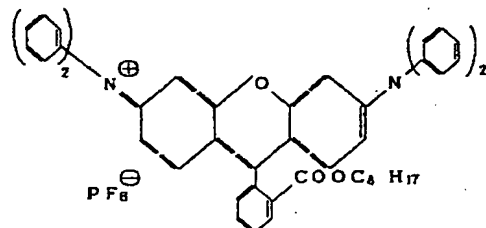
39.



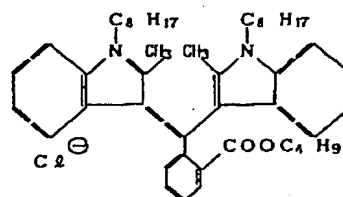
40.



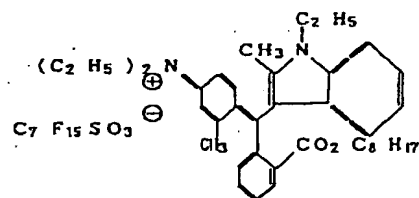
41.



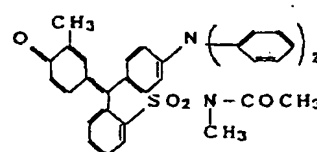
42.



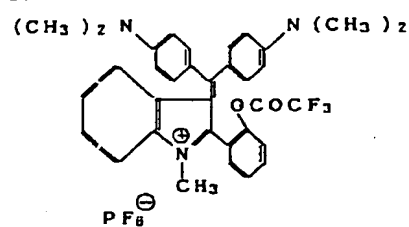
43.



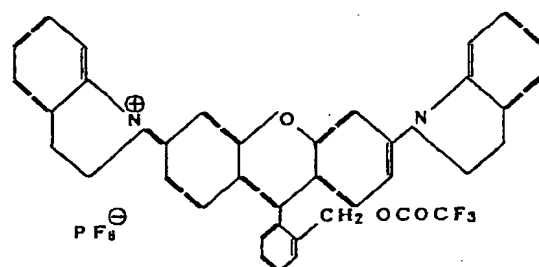
44.



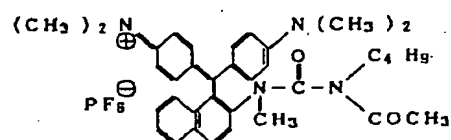
45.



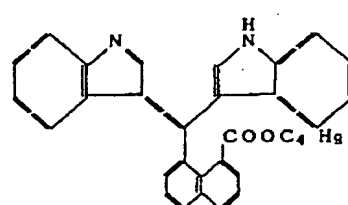
46.



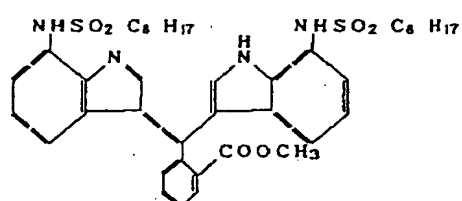
47.



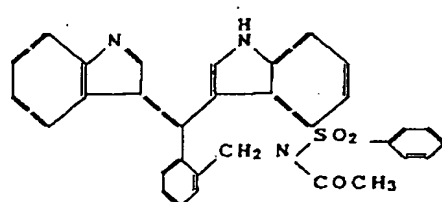
48.



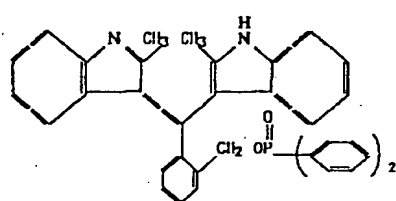
49.



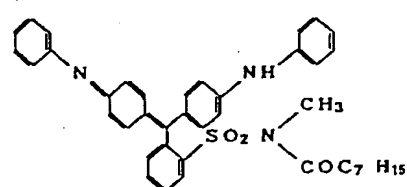
50.



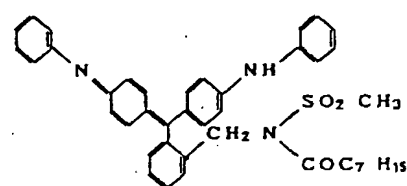
51.



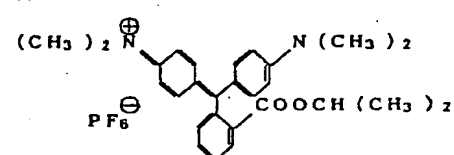
52.



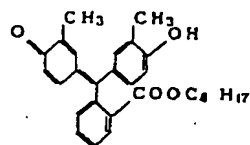
53.



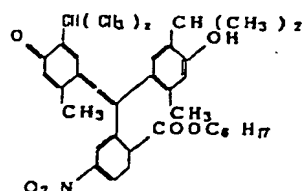
54.



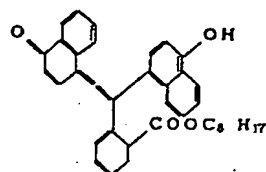
55.



56.



57.



本発明においては変色性化合物と求核剤の種類と濃度、反応媒体としての高沸点溶媒の種類、バインダー等を種々組合わせることにより、変色の様式（無色→有色、有色→無色、有色→有色、有色→有色→有色等）、変色速度、変色反応の活性化エネルギーを調節することが可能であり、商品の要求に応じて、その劣化速度に見合った系を設計することができる。

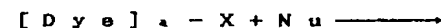
従って変色性化合物と求核剤の使用比率は一義的に定めにくい、一般に変色性化合物1モルに対し求核剤 10^{-2} モル～ 10^2 モルの範囲で使用する事ができる。

本発明の被曝熱エネルギー量表示材料は、それが表示する時間、温度積分値を調節することが可能であるだけでなく、単位温度変化に対する速度変化の関係も調節することができる。複数の表示を与えることも可能である。例えば、製品の寿命の50%を超えたとき第1の信号を表示し、90%を経過したとき第2の別の信号を表示することができる。

本発明の被曝熱エネルギー量表示材料の原理について説明する。

使用前の状態は、b)変色性化合物とa)求核剤とはマイクロカプセルにより完全に隔離されているため、b)変色性化合物自身の色相を呈している。劣化度合を測りたい商品に本発明の表示材料を取り付け、圧力を加えた時点がこのタイマーのスタート時点となる。この時、圧力によりマイクロカプセルが破壊され、b)変色性化合物とa)求核剤の反応が始まる。このように本発明では簡単にスタート時点を設定できるため、いつでもどこでも誰にでも使用することができる。

上記の化学反応を反応式で示すと下式のようになる。



変色性化合物 求核剤



(XはNuと反応する基)

また、時間温度積分値を測定する際にスタートの時点に圧力を加えるという簡単な操作で設定できるため、いつでもどこでも誰にでも使用することができる。

本発明の表示材料は低温における長い貯蔵期間を監視するために応用するだけに限定されるものではない。短期間および高温にも同じ考えは当てはまる。従って、本発明の表示材料は例えば製品が十分に加熱滅菌されたかどうかを確認するために用いることもできる。このため、本発明の表示材料は罐詰め製品が必要な殺菌度を得るのに所要な十分な時間温度積分値で処理されていることを確認するためにも適している。同様に、本発明の表示材料は手術用具が十分な滅菌状態にあったこと、医薬品や感光材料が適切に貯蔵されていたこと、乳製品が適切に滅菌されていたことなどを確認するために使用することができる。

次に、本発明の被曝熱エネルギー量表示材料の実施態様について説明する。

本発明においては、b)変色性化合物あるいはa)求核剤を適当な高沸点溶媒に溶かしたものをマイクロカプセルに内包させる。

高沸点溶媒としては、フタル酸アルキルエステル（例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等）、リン酸エステル（例えばジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート等）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル等）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル等）、アルキルアミド、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアゼレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル等）、ハイドロカーボン類（例えばジイソプロピルナフタレン等）などを用いればよい。

この場合、b)変色性化合物（二種以上併用してもよい）、およびa)求核剤をそれぞれ別々にマイクロカプセルに内包させて用いることもで

きるし、どちらか一方だけをマイクロカプセルに内包させて用いることもできる。

どちらか一方だけをマイクロカプセルに内包させて用いる場合は、b)変色性化合物を内包させる方が好ましく、もう一方の化合物は支持体上に固体分散、乳化分散または有機溶媒塗布によって設置することが望ましい。

乳化分散を行なう時は、高沸点溶媒を用いてもよい。

上記のようにマイクロカプセルを用いて隔離される2つの化合物は、1つの支持体上で同一層に混合した形で組み入れるか、あるいは重層構成で組み入れて用いられる。

望ましくは、2つの支持体上にそれぞれ塗布しておき、これらを重ね合わせて用いることができる。

このように支持体上に塗布される場合、バインダーを用いる。

バインダーは、単独で、あるいは組み合わせて含有することができる。本発明のバインダーには、親水性のもの、疎水性ポリマーのいずれでも用いることができる。親水性バインダーとしては、透明か半透明の親水性コロイドが代表的であり、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質やセルロース誘導体、デンプン等の多糖類、アラビアゴムの天然物質と、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の水溶性ポリビニル化合物のような合成重合体を含む。他の合成重合化合物には、ラテックスの形で、特に写真材料の寸法安定性を増加させる分散状ビニル化合物がある。

本発明に用いられる疎水性ポリマーバインダーは、透明な合成ポリマーであり、米国特許第3,142,586号、同第3,193,386号、同第3,062,674号、同第3,220,844号、同第3,287,289号、同第3,411,911号に記載されているものを挙げることができる。有効なポリ

マーとしては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリル酸、スルホアルキルアクリレートまたはスルホアルキルメタクリレート等を単量体とする水不溶性ポリマーや、カナダ国特許第774,054号に記載されているような循環スルホベタイン単位を有するもの等が挙げられる。好ましいポリマーとしては、ポリビニルブチラール、ポリアクリルアミド、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリスチレン、エチルセルロース、ポリビニルクロライド、塩素化ゴム、ポリイソブチレン、ブタジエンスチレンコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸の共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ベンジルセルロース、酢酸セルロース、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートフタレートがあげられる。

これらのポリマーのうち、特にポリビニルブ

チラール、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートブチレートが好ましい。必要ならば2種以上を混合使用してもよい。

本発明に使用される支持体としては、ガラス、紙、金属およびその類似体を用いられるばかりでなく、アセチルセルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびそれらに関連したフィルムまたは樹脂材料が含まれる。またポリエチレン等のポリマーによってラミネートされた紙支持体も用いることができる。

マイクロカプセル化の方法については特に制限なく、様々な公知技術を適用することができる。

上記公知技術の例としては、米国特許第2,800,457号および同第2,800,458号各明細書記載の親水性壁形成材料のコアセ

記載のモノマーの重合によるin situ法；英国特許第927,807号および同第965,074号各明細書記載の重合分散冷却法；米国特許第3,111,407号および英国特許第930,422号各明細書記載のスプレードライニング法等を挙げることができる。マイクロカプセル化方法は以上に限定されるものではないが、芯物質を乳化した後マイクロカプセル壁として高分子膜を形成する方法が特に好ましい。

V 発明の具体的作用効果

本発明によれば、構成要素として少なくともa)求核性を有する化合物、およびb)上記の求核性を有する化合物との反応により色相が変化する化合物の2要素を含み、これらの要素a)、b)の少なくとも一方を圧力破壊可能なマイクロカプセル中に包埋して両者を隔離しているため、安価で、簡単に、かつ確実に作動する液曝熱エネルギー表示材料が得られる。

ルベーションを利用した方法；米国特許第3,287,154号および英国特許第990,443号各明細書、および特公昭38-19574号、同42-446号および同42-711号各公報記載の界面重合法；米国特許第3,418,250号および同第3,660,304号各明細書記載のポリマーの析出による方法；米国特許第3,796,669号明細書記載のイソシアネート-ポリオール壁材料を用いる方法；米国特許第3,914,511号明細書記載のイソシアネート壁材料を用いる方法；米国特許第4,001,140号、同第4,087,376号および同第4,089,802号各明細書記載の尿素-ホルムアルデヒド系あるいは尿素ホルムアルデヒド-レジルシノール系壁形成材料を用いる方法；米国特許第4,025,455号明細書記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法；特公昭36-9163号および特開昭51-9079号各公報

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例について詳細に説明する。

実施例1

マイクロカプセル液の調製

ジイソプロピルナフタレン6gおよびトリクレシルホスフェート6gに、変色性化合物の例示化合物1:1.2gを加熱して溶解させた。

上記溶液中にキシリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンの付加物（タケネートD110N、武田薬品工業（株）製）10gを溶解させた。次いでこれにメチロセルローズ（信越化学（株）製）の4.0%水溶液50gを加え、ホモジナイザーを用いて毎分5000回転で1分間攪拌し、乳化した。この乳化物を毎分1000回転の攪拌下、60℃にて2時間反応させポリウレタン樹脂壁カプセルを得た（カプセルの平均粒子径：10 μ m）。

変色材料の作製

(1) 上記のマクロカプセル液10.0gを100μ厚のポリエチレンテレフタレートシート上にコーティングロッドを用いて塗布し、約40℃で乾燥した(膜厚約60μ)。これを試料A-1とする。

(2) ポリビニルブチラール20gをイソプロピルアルコール200mlに溶解したポリマー溶液に、ジ-n-オクチルアミン10gを加え、攪拌して溶解させた。この溶液10.0gを100μ厚のポリエチレンテレフタレートシート上にコーティングロッドを用いて塗布し乾燥した(膜厚約60μ)。これを試料B-1とする。

変色材料の評価

上記試料A-1と試料B-1とを重ね合わせ、350kg/cm²加圧ローラーを通したものと、通さないものの2種類のサンプルを作製した。これを25℃にて放置し、変色の経時変化を比較した。

せ、加圧した後、その変色速度を比較した。

試料B-1の25℃で72時間後における濃度とほぼ同濃度に達するまでの時間を比較したところ、試料B-2では約50時間、試料B-3では約130時間を要した。

実施例3

実施例1と同様にして、下記のb)変色性化合物とa)求核剤との組合せのサンプルを調製した。

ペン先等を用いて加圧した後の室温での変色の様子と、変色がはっきり視覚的に認められるまでの日数を観察した。以下にその結果を示す。

加圧しなかったサンプルは25℃で1ヶ月間後においても変色はみられなかったのに対し、加圧したサンプルでは、黄色→赤色への変色がみられ、その濃度をマクベス反射濃度計で測定したところ、次の結果を得た。

経過時間(hr.)	0	24	72	120
濃度	0.35	0.39	0.58	0.81

(測定波長:520nm)

さらに、40℃、50℃における変色を調べてみると、加圧しないサンプルでは、やはり変色しないのに対して加圧したサンプルでは24時間後に40℃では0.60、50℃では1.21を示した。

実施例2

実施例1の試料B-1において、ジ-n-オクチルアミンのかわりに、n-ヘキサデシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミンをそれぞれ用いて試料B-2、B-3を作製した。

実施例1の試料A-1と、試料B-1(実施例1)、B-2、B-3をそれぞれ重ね合わ

b) 変色性化合物	a) 求核剤	変色	日数
例示化合物 1	ジ-2-エチルヘキシルアミン	黄→赤	5日
例示化合物 1	n-ヘキサデシルアミン	黄→赤	3日
例示化合物 2	ジ-2-エチルヘキシルアミン	黄→赤	15日
例示化合物 4	ジ-n-オクチルアミン	黄→青	4日
例示化合物 25	n-オクチルアミン	無色→黄→赤紫	7日
例示化合物 33	n-ヘキサデシルアミン	無色→青	7日
例示化合物 38	n-オクチルアミン	紫→無色	6日
例示化合物 41	n-オクチルアミン	青紫→無色	8日
例示化合物 46	ジ-n-オクチルアミン	赤紫→無色	2日

以上の実施例で示されるように、本発明の表示材料はいつでもどこでも簡単に換え、はっきりした色の変化により確実に信号を与え得ることがわかる。また劣化を調べたい両品にあわせて、表示材料を容易に設計できるという特徴を有する。